

## AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> 結晶의 光傳導度

嚴 英 浩

物 理 學 科

(1984. 4. 30 접수)

### 〈要 約〉

四元化合物 AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> 結晶을 slow directional solidification method 로 성장시켰다. 성장된 시료의 構造는 chalcopyrite 구조이었으며, 格子常數는  $a_0=6.012\text{Å}$ ,  $c_0=11.707\text{Å}$  이었다.

또한, 이 試料의 光傳導度 測定으로부터 50K-250K 溫度領域에서 peak A 의 溫度係數는  $1.1 \times 10^{-3} \text{eV/K}(50-150\text{K})$ ,  $-1.2 \times 10^{-3} \text{eV/K}(150-250\text{K})$ 이었으며, peak B 의 溫度係數는  $-9.9 \times 10^{-4} \text{eV/K}(50-250\text{K})$ 이었다.

## The Photoconductivity of AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub>

Um, Young Ho

Dept. of Physics

(Received April 30, 1984)

### 〈Abstract〉

Ingots of AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> crystals were prepared by slow directional solidification method. The structure of grown sample was a chalcopyrite structure, and lattice constants were  $a_0=6.012 \text{ Å}$ ,  $c_0=11.707 \text{ Å}$ .

Also, the temperature coefficients which was obtained from photoconductivity measurements were  $1.1 \times 10^{-3} \text{ eV/K}(50-150\text{K})$ ,  $-1.2 \times 10^{-3} \text{ eV/K}(150-250\text{K})$  for peak A and  $-9.9 \times 10^{-4} \text{ eV/K}(50-250\text{K})$  for peak B.

### I. 序 論

새로운 半導體를 찾으려는 자연적인 요구가 diamond 혹은 tetrahedral 구조를 갖는 3元化合物을 조사하게 되었으며, Douglas<sup>(1)</sup>(1954)는 Hahn<sup>(2)</sup> 등에 의해 체계화된 I-III-V<sub>2</sub> 화합물의 반도체적인 가능성을 언급했다. 그 후 1950년대 후반과 1960년 초반에 Laser 의 발견과 發光物質에 대한 관심은 I-III-V<sub>2</sub> 물질에 대한 새로운 연구를 자극하게 되었고 이러한 물질의 電氣的인 構造(electronic structure)와 非線型 光學特性을 이해하는데 양질의 結晶을 요구하게 되었다. 최근 I-III-V<sub>2</sub> chal-

copyrite 結晶은 可視線과 赤外線 發光 diode, 赤外線 탐지기, optical parametric oscillators, upconverters, 遠赤外線 發光裝置(far infrared generator) 등의 응용에 많은 관심을 보이고 있으며, 지난 수년간 많은 연구자들이<sup>(3-9)</sup> I-III-V<sub>2</sub> 반도체의 物性研究와 energy 밴드 구조의 규명에 노력하고 있다.

본 연구에서는 삼원 chalcopyrite 반도체인 AgGaSe<sub>2</sub>와 AgInSe<sub>2</sub>를 混合시킬 때 物性的 變化를 연구하기 위하여 AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> 四元化合物 chalcopyrite 반도체를 성장시켜 結晶구조를 규명하고 格子常數와 光傳導度 peak 의 溫度依存성을 50K 에서 250K 까지 測定하였으며, 특히 광전도도의 온도

의존성을  $\text{AgGaSe}_2^{(6)}$ 와  $\text{AgGaS}_2^{(8)}$ 에서만 보고된 바 있는 저온에서 에너지 gap이 증가하고 고온에서는 energy gap이 감소되는 특이한 현상을 나타내고 있음을 관측했으며 그 원인을 volume effect와 electron-phonon interaction 理論을 도입하여 정성적으로 설명하려 하였다.

## II. 實 驗

### 1. 試料 製作

실험에 사용된  $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$  결정은 5N 이상 純度가 높은 Ag, Ga, In, Se(ESPI製)을 경량한 후, 석영관에 넣어  $4 \times 10^{-6}$  mmHg에서 진공용입하였다. 진공용입한 석영관을 전기로에 넣고, Se의 증기압이 급격히 증가하여 폭발하는 현상을 막기 위하여  $500^\circ\text{C}$ 까지  $50^\circ\text{C/hr}$ 로 서서히 온도를 올리고 그 다음부터는  $\text{AgGaSe}_2$  결정의 용융점인  $850^\circ\text{C}$ 까지  $30^\circ\text{C/hr}$ 로 온도를 올렸다. 이 온도에서 약 40시간 용융시켰으며 충분히 반응되도록 30분 간격으로 흔들며 주었다. 충분히 반응된 후, 전기로의 전원을 끄고 서서히 상온에 도달케 하는 slow directional solidification method에 의해  $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$ 의 多結晶을 얻었다. 결정화 도중에 결정과 석영관의 열팽창계수가 서로 다르기 때문에 생기는 cracking을 방지하기 위하여 탄소피막을 입혀야

하는데<sup>(10)</sup> 본 실험에서는 탄소의 불순물 혼입을 막기 위하여 사용하지 않았으며, 시료가 다결정이기 때문에 이러한 영향을 무시할 수 있었다.

### 2. 光傳導度 測定

광전도도 측정용 시료는 chalcopyrite 구조로 성장된 결정을 diamond saw(Buehler, U.S.A)를 사용하여 두께 1mm로 절단하여 사포로 갈아낸 후  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder( $3.2 \mu$ )를 써서 polishing 하여 관통 여질 0.5 mm의 wafer를 사용하였다. 이러한 wafer를 특급시약 acetone에 약 12시간 담근 후 꺼내어 건조시킨 다음 wafer 위에 전극간격이 1mm인 전극을 silver paste로 ohmic contact 하였다. 이 전극을 He-gas cryogenerator(Air Product, CSA-202B)의 sample holder에 부착하여 온도에 따른 시료의 광전도도로 측정하였다. 측정에 사용된 광원은 500W tungsten lamp(KOKEN, C-64, Japan)이었으며, 波長에 따른 單色光을 얻기 위하여 monochromator(Jarrel Ash,  $f=1/2$  m, U.S.A.)를 사용하였다. 분광된 광의 세기를 강하게 하기 위하여 시료 앞에 石英렌즈를 사용하였으며, 전극의 lead를 직접 electrometer(Keithley, 610C)에 연결하고, 이 때 흐르는 광전류를 recorder(YEW 3056)에 기록하였다. 測定溫度는 50K에서 250K까지이었으며, 장치의 개략도가 그림 1이다.

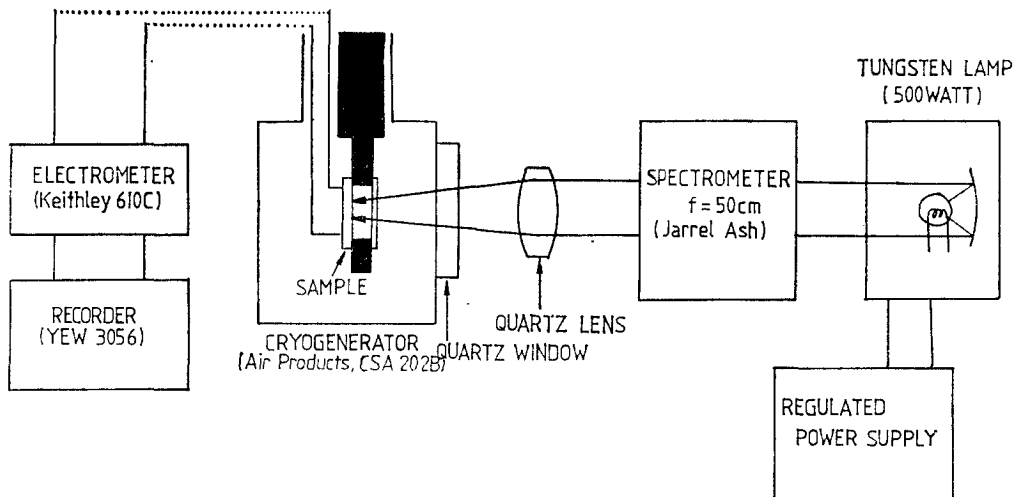


Fig. 1. Schematic Diagram for Photoconductivity Measurements.

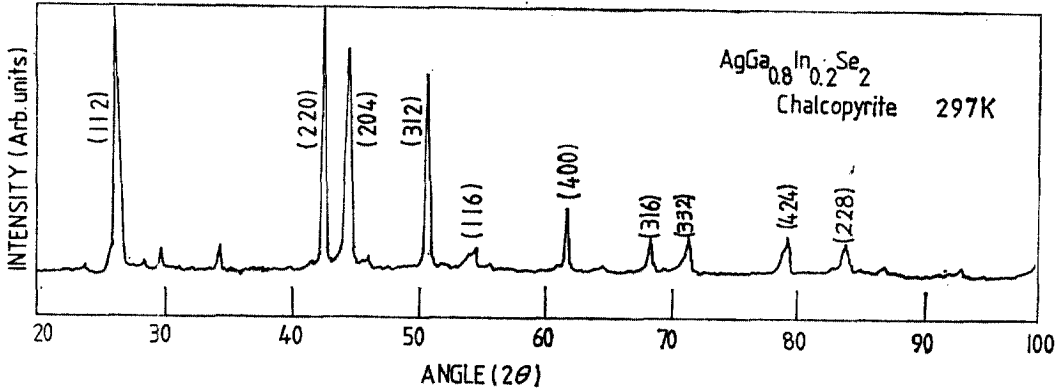


Fig. 2. X-Ray Diffraction Pattern of AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub>  
AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub>

III. 實驗結果 및 고찰

1. AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub>의 結晶構造

slow directional solidification method로 성장된 AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> 多結晶의 구조를 규명하기 위하여 AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> 다결정 분말을 X-ray diffractometer를 사용하여 그림 2와 같은 회절선을 기록했다.

이론적으로 계산<sup>(11)</sup>한 AgGaSe<sub>2</sub>와 AgInSe<sub>2</sub>의 회절선의 세기와 회절각을 비교하여 Miller 지수 *hkl*과 격자면간의 거리 *d*를 찾고, 關係式

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \quad (1)$$

에 代入하여 least square fit함으로써 격자상수 *a*<sub>0</sub>와 *c*<sub>0</sub>를 구하였다. 이와같이 구한 격자상수 *a*<sub>0</sub>와 *c*<sub>0</sub>를 computer에 입력하여 계산한 회절선의 세기와 회절각을 data와 비교함으로써 결정은 chalcopyrite 구조임을 확인하였다.

X-ray 회절선으로부터 구한 *hkl*과 *d*값을 least square fit하여 얻은 AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub>의 格子常數는 *a*<sub>0</sub>=6.012Å, *c*<sub>0</sub>=11.707Å 이었다.

2. AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> 결정의 光傳導度 特性 및 溫度依存性

AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> 결정에 단색광을 照射할 때 광전도도의 분광감도 특성은 그림 3과 같다.

광전도도 특성은 長波長쪽에 tail이 나타나고 있는데, tail이 발생한 이유는 흡수된 모든 photon이

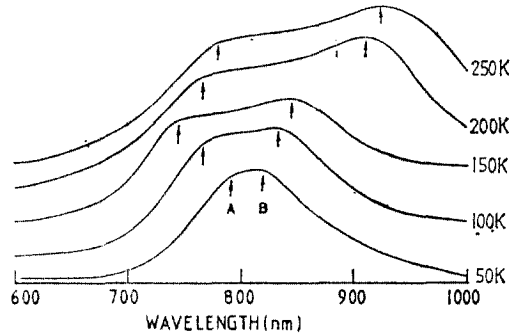


Fig. 3. Photoconductivity Spectra of AgGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> as a Function of Temperature.

電荷 운반자 쌍을 생성하여 band-to-band transition 하기 때문이라고 생각되나 아직까지 chalcopyrite 구조에 대한 정확한 광전도 메커니즘과 energy band가 계산되어 있지 않아 정확한 결론에 도달하기는 어렵다. 그림 3의 peak A와 peak B는 chalcopyrite energy band 구조<sup>(12)</sup>에서 가전자대에 있는 3개의 energy 준위 중 2개의 energy 준위에 대응된다고 생각된다. peak A와 peak B는 온도에 따라서 서로 다르게 변화하고 있으며, 이러한 현상이 그림 4에 나타나고 있다.

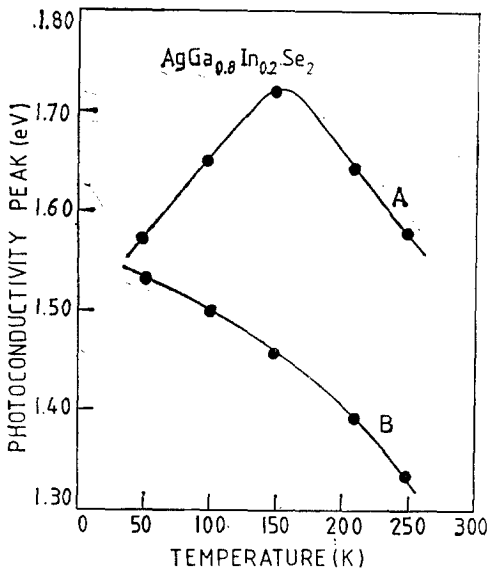
그림 4로부터 150 K 근처의 peak energy는 다른 조성을 가진 chalcopyrite 구조 반도체와는 다른 특성이며, 50K-150 K 온도 영역의 peak A의 溫度係數는  $1.1 \times 10^{-3} \text{eV/K}$  이고, 150 K-250 K 온도영역의 온도계수는  $-1.2 \times 10^{-3} \text{eV/K}$ 이다. peak B의 온도계수는 50 K-250 K 온도영역에서  $-9.8$

Table 1. Temperature dependence of photoconductivity peak energy

Temperature(K)		50	100	150	200	250	
X=0.2	peak A	nm	780	752	723	764	778
		eV	1.589	1.636	1.699	1.609	1.579
	peak B	nm	810	828	847	912	925
		eV	1.528	1.485	1.451	1.348	1.330

Table 2. Temperature coefficient of photoconductivity peak energy(eV/K)

X=0.2	peak A	$+1.1 \times 10^{-3}$ (50~150K)	$-1.2 \times 10^{-3}$ (150~200K)
	peak B	$-9.9 \times 10^{-4}$ (50~250K)	

Fig. 4. Variation of Photoconductivity Peak Energy of  $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$  as a Function of Temperature

$\times 10^{-4}\text{eV/K}$ 이었으며, 이러한 값을 표 1과 표 2에 나타내었다.

## Ⅶ. 結 論

slow directional solidification method로 성장된 chalcopyrite  $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$  결정의 격자상수, 광전도도의 온도依存性에 대한 결과는 다음과 같다

- (1)  $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$ 는 chalcopyrite 구조이었으며, 격자상수는  $a_0=6.012 \text{ \AA}$ ,  $c_0=11.707 \text{ \AA}$  이었다
- (2) 50 K-250 K 온도영역의 광전도도 특성에서

peak A의 온도계수는  $1.1 \times 10^{-3}\text{eV/K}$ (50-150 K),  $-1.2 \times 10^{-3}\text{eV/K}$ (150-250 K)이었으며, peak B는  $-9.9 \times 10^{-4}\text{eV/K}$ (50-250 K)이었다. 이러한 peak A와 peak B는 chalcopyrite energy band 구조에서 가전자대에 있는 3개의 energy 중 2개의 energy 준위에 대응된다고 생각된다.

## References

1. Goodman, C.H.L., and Douglas, Physica, **20**, 1107(1954).
2. Hahn, H., Frank, G., Kingler, W., Meyer, A., and Stoger, Z. Anorg. Chem. **271**, 153 (1953).
3. B. Tell, J.L. Shay, and H. M. Kasper, J. Appl. Phys., **43**, 2469(1972).
4. P.W. Yu, R. A. Anderson, and R.H. Plonick, J. Phys. Chem., **40**, 333(1979).
5. J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, and L. M. Schiavone, Phys. Rev., **B5(12)**, 5003 (1972).
6. B. Tell and H.M. Kasper, Phys. Rev., **B4(12)**, 4455(1971).
7. B. Tell, J.L. Shay, and H.M. Kasper, Phys. Rev., **B4**, 2463(1971).
8. P.W. Yu, W.J. Anderson, and Y.S. Park, Solid State Communications, **13**, 1883(1973).
9. S.R. Hahn and W.T. Kim, Phys. Rev., **B27**, 5129(1982).
10. M. Robbins, J. C. Phillips, and V. G. Lambrecht Jr., J. Phys. Chem. Solids, **34**,

- 1205(1973).
11. P.W. Yu, S. Faile, H. Stocker, Jcheider, Technical Report AFTL-TR-76-56, Air Force Avionics Lab. U. S. A. (1975).
  12. J.L. Shay and J.H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: growth, electric properties, and applications", Pergamon Press, New York (1975).